

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

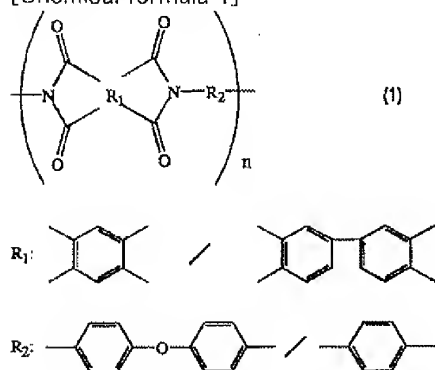
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A polyimide seamless tube which consists of polyimide shown in a general formula (1), and is characterized by a modulus of elasticity in tension in a longitudinal direction being more than  $480\text{kg}/\text{mm}^2$ . [n shows an integer of 1-20 among a formula.]

[Chemical formula 1]



[Claim 2] The polyimide seamless tube according to claim 1, wherein water absorption after 24-hour flood is less than 2 mass % and a rate of a dimensional change in a longitudinal direction and a hoop direction is less than 0.1%.

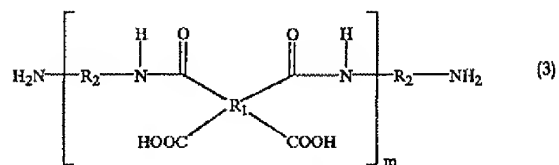
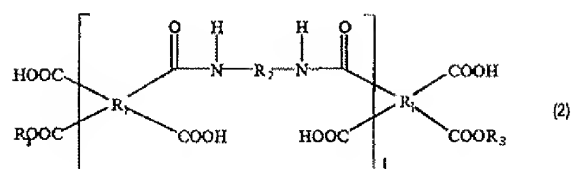
[Claim 3] The polyimide seamless tube according to claim 1, wherein the amount of preferred orientation of a chain in a longitudinal direction and a hoop direction is less than 0.1.

[Claim 4] The polyimide seamless tube according to claim 1 more than 0.1 mass % containing less than 5 mass % for carbon black.

[Claim 5] The polyimide seamless tube according to claim 1, wherein length does 0.1-10 mass % content of carbon fiber below 4 mm.

[Claim 6] A manufacturing method of the polyimide seamless tube according to claim 1, wherein a salt which consists of diamine shown in carboxylic acid shown in a following general formula (2) and a following general formula (3) fabricates a polyimide precursor solution which is dissolving into a solvent as a solute and imide-izes a polyimide precursor. [l expresses an integer of 0-20 among a formula, m expresses an integer of 0-20, and l+m is 1-20.]

[Chemical formula 2]



[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention has a rate of high elasticity, and relates to a polyimide seamless tube with low water absorption, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art][Description of the Prior Art]. Engineering plastic \*\*\*\*\* to which the demand has increased total aroma polyimide by in recent years in various fields of industry from the outstanding heat resistance, the antifriction, the antiwear characteristic, and the mechanical property.

It is one \*\*, and is used for various components in that it excels in the heat resistance and abrasion resistance in OA equipment industry especially, and the use range is sudden.

[0003]Since power consumption is large, research of the heat fusing unit provided with the small line heater using a polyimide seamless tube and development are following quickly the rubber covering metal nature cylindrical heater especially used conventionally in the printer and the heat fusing unit of a copying machine. By two or more solids of revolution, this heat fusing unit is supported and driven from that inside, and in order to suppress the position gap by meandering of a tube, the end is stopped by the bearing.

[0004]

[Problem to be solved by the invention]However, generally, the seamless tube made from polymer had the problem of normal operation becoming impossible by the end which touches a bearing bending [ which gets turned up and returns ], when it was inferior in respect of a mechanical property compared with metal seamless tubes and a position gap advanced to a degree very much. A possibility that the number of sheets which is printed and is copied within fixed time especially in a high-speed model will increase compared with the usual model is high, and a position gap of few support and drive rollers also produces the above-mentioned problem for a short period of time. The maintenance for every short period of time was needed for avoiding this, and there was a problem that holding cost will be very expensive.

[0005]Although using for JP,H10-83122,A the polyimide seamless tube which has an elastic modulus more than  $350\text{kg}/\text{mm}^2$  as a means to solve this problem is indicated, When improvement in the speed progresses, meandering is large to one side in an unit time period, and what has an elastic modulus beyond this is needed for a longitudinal direction about the stable use during an unit time period. Although the seamless tube of  $700\text{kg}/\text{mm}^2$  is shown in JP,8-80580,A, an elastic modulus, Since the inorganic substance particles contained are insulating materials, are charged when it applies to OA equipment, and when it uses for a printer and a copying machine, cause adhesion of a toner, and a print image is confused, and also since it was mixed material, there was the necessity of preparing a raw material separately, and there was a problem of becoming expensive in cost.

[0006]Although thickness more than [ a certain ] fixed was needed for raising an absolute value of withstand load, generally polyimide film-like molding had the problem that an elastic modulus fell as the thickness became thick. When humidity rises by change of climate, a fixing tube

absorbs moisture in the atmosphere and there is concern from which a size changes. Such a dimensional change causes a bias under rotation of a tube. A polyimide seamless tube is fabricated using a cylindrical metallic mold in many cases as indicated by JP,6-23770,A, but generally a polyimide Plastic solid fabricates that precursor, is acquired by imide-izing this, and produces big contraction in this imide-ized process. When it fabricates using a cylindrical metallic mold, a polyimide molecule tends to start orientation to a longitudinal direction, and an elastic modulus with the bigger longitudinal direction than a hoop direction is shown in many cases. Though this has sufficient mechanical property for a longitudinal direction, it is easy to produce a phenomenon of being insufficient for a hoop direction.

[0007]In view of the above-mentioned situation, the amount of preferred orientation of a chain in a longitudinal direction and a hoop direction is low, and does not show anisotropy substantially, but has a high elastic modulus also in a longitudinal direction and a hoop direction, and there is problem of this invention in providing a polyimide seamless tube with low water absorption, and a manufacturing method for the same.

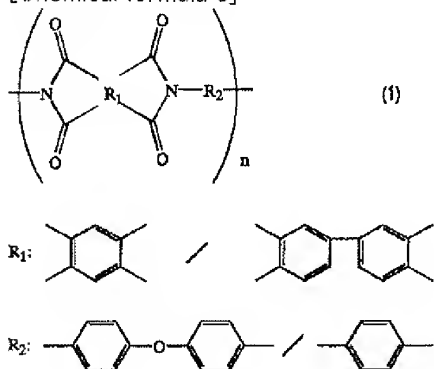
[0008]

[Means for solving problem]A polyimide seamless tube produced by this invention persons fabricating a polyimide precursor solution which has specific chemical structure, The amount of preferred orientation in a longitudinal direction and a hoop direction could be almost equal, a rate of high elasticity could be shown, and it could be made water absorption is low and thicker than what has been used conventionally, and found out that endurance improved by leaps and bounds, and this invention was reached based on this knowledge.

[0009]That is, a summary of this invention is a polyimide seamless tube which consists of polyimide shown [ 1st ] in a general formula (1), and is characterized by a modulus of elasticity in tension in a longitudinal direction being more than  $480\text{kg}/\text{mm}^2$ . [n shows an integer of 1-20 among a formula. ]

[0010]

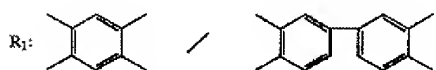
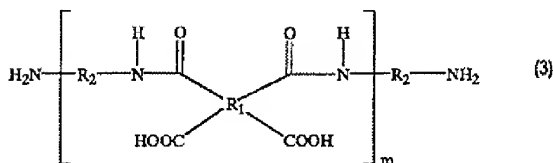
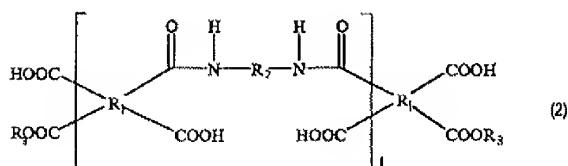
[Chemical formula 3]



[0011] It is the aforementioned polyimide seamless tube characterized by water absorption after 24-hour flood being less than 2 mass %, and a rate of a dimensional change in a longitudinal direction and a hoop direction being less than 0.1% the 2nd, It is the aforementioned polyimide seamless tube characterized [ 3rd ] by the amount of preferred orientation of a chain in a longitudinal direction and a hoop direction being less than 0.1, It is the aforementioned polyimide seamless tube less than 5 mass % containing [ 4th / more than 0.1 mass % ] carbon black, The 5th length of 0.1-10 mass % content is the aforementioned polyimide seamless tube carrying out about carbon fiber below 4 mm, It is a manufacturing method of a polyimide seamless tube, wherein a salt which consists of diamine shown in carboxylic acid shown in a following general formula (2) and a following general formula (3) fabricates a polyimide precursor solution which is dissolving into a solvent as a solute and imide-izes [ 6th ] a polyimide precursor. [l expresses an integer of 0-20 among a formula, m expresses an integer of 0-20, and l+m is 1-20. ]

[0012]

[Chemical formula 4]



[0013]

[Mode for carrying out the invention] Hereafter, this invention is explained in detail. First, the term used by this invention is explained.

- (1) Say the organic polymer in which more than 80 mol % of the repeating unit of a polyimide polymer chain has imide structure. And this organic polymer shows heat resistance.
  - (2) Say the organic compound which carries out a ring closure by polyimide precursor heating or a chemical operation, and serves as polyimide. Here, a ring closure means that imide ring structure is formed.
  - (3) The polyimide precursor solution polyimide precursor is dissolving in the solvent. The solvent refers to a liquefied compound at 25 °C here.
  - (4) Measure the rotation viscosity at 20 °C using viscosity TOKIMEC [ , INC. ], INC. make and a DVL-BII type digital viscosity meter (Brookfield viscometer).
  - [0014](5) Using the DEJIMA tic micrometer by thickness Mitutoyo Corp., measure the thickness of a polyimide film at ten places, and ask as the average value.
  - (6) Measure based on modulus-of-elasticity-in-tension JISK-7127.
  - (7) The variation of the size before and behind the immersion to size rate-of-change water was calculated at a rate with a full scale.
  - (8) It is shown by the water absorption after being immersed into the pure water maintained at the water absorption of 25 °C for 24 hours.
  - (9) In the crystalline diffraction peak observed by the amount-of-preferred-orientation X-ray inspection, fix 2theta angle and put pi computed by the following formula to the half peak width H obtained from theta-diffraction intensity curve produced by changing theta angle.  

$$\pi = (180 - H) / 180$$
- [0015] Furthermore, this invention is explained. The polyimide seamless tube of this invention has the chemical structure shown in a general formula (1), and it is preferred that thickness is not less than 55 micrometers. That it is seamless means what a viewing top joint is not not only checked, but the point that weighted solidity changes with bending tests does not produce in the shape of one row in a longitudinal direction. In this invention, although the value of the modulus of elasticity in tension of a longitudinal direction changes with operating conditions, such as an operating environment of a seamless tube, and prestretching power, when the case where it serves as the use of an intermediate transfer belt, a carrying and transferring belt, etc. is taken into consideration, it is more than 480kg/[mm]<sup>2</sup>. More than 500kg/[mm]<sup>2</sup> is preferred, and especially since a practical color shift will hardly arise if it is more than 550kg/[mm]<sup>2</sup>, it is desirable.

[0016]It is preferred to make the polyimide seamless tube of this invention less than 5 mass % contain [ more than 0.1 mass % ] carbon black from a conductive viewpoint. In order not to demonstrate a conductive effect, but to make conductivity reveal stably and to maintain mechanical properties, such as cancellation intensity, less than 5 mass % is [ more than 2 mass % ] preferred at less than 0.1 mass %. In the polyimide seamless tube of this invention, when length blended the carbon fiber below 4 mm at 1 micrometers or more as a method of making a modulus of elasticity in tension still higher in the diameter of the section, it was acquired as knowledge that an elastic modulus improves. As loadings of carbon fiber, 0.1 – 10 mass % is preferred. When the diameter of a section of carbon fiber uses the thing below 1 micrometer, it is hard to distribute in parallel to a plane direction. When length is not less than 4 mm, the distribution to a raw material solution becomes difficult, and the polyimide seamless tube distributed uniformly may not be obtained. Shaping will become difficult, if a blending effect is not demonstrated by less than 0.1 mass % but the loadings of carbon fiber exceed 10 mass %. 1 – 5 mass % of loadings is more preferred. A conductive effect is also demonstrated for blending carbon fiber.

[0017]In order not to spoil the function of an intermediate transfer belt and a carrying and transferring belt under the influence of external, as for the polyimide seamless tube of this invention, it is preferred that the water absorption after 24-hour flood is less than 2 mass %, and below its 1 mass % is still more preferred. It is preferred that the rate of a dimensional change in a longitudinal direction and a hoop direction is less than 0.1 similarly, and it is still more preferred that it is less than 0.05.

[0018]A salt which consists of diamine shown in carboxylic acid shown in a following general formula (2) and a following general formula (3) fabricates a polyimide precursor solution which is dissolving into a solvent as a solute, and a polyimide seamless tube of this invention is obtained by imide-izing a polyimide precursor. It can manufacture by adopting a publicly known method as a forming method, for example, applying to inner surfaces, such as resin annular solid manufacture \*\*\*\*, using methods, such as rotational casting, and performing solvent removal and imide-ization simultaneous or by ranking second and heating. In a general formula (2),  $R_3$  shows a

with hydrogen or a carbon number of seven or less univalent organic group, and a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, etc. are mentioned as a univalent organic group.  $l$  shows an integer of 0–20,  $m$  shows an integer of 0–20, and  $l+m$  is an integer of 1–20.

[0019]In this invention, if it is a solvent which melts a salt which consists of diamine shown in carboxylic acid shown in a general formula (2) as a solvent, and a general formula (3), any solvents can be used. For example, N-methyl pyrrolidone, N,N-dimethylformamide which are aprotic polar solvents, N,N-dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, hexamethyl FOSUFORA amide, 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol which are ether system compounds, 2-(methoxymethoxy) ethoxyethanol, 2-isopropoxy ethanol, 2-butoxyethanol, tetrahydrofurfuryl alcohol, a diethylene glycol, Diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, Diethylene-glycol monobutyl ether, triethylene glycol, Triethylene glycol monoethyl ether, tetraethylene glycol, 1-methoxy-2-propanol, 1-ethoxy-2-propanol, Dipropylene glycol, dipropylene glycol monomethyl ether, Dipropylene glycol monoethyl ether, tripropylene glycol monomethyl ether, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a tetrahydrofuran, dioxane, 1, 2-dimethoxyethane, diethylene glycol dimethyl ether, . They are diethylene-glycol diethylether and a water-soluble alcohol system compound. Methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, tert-butyl alcohol, Ethylene glycol, a 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 2,3-butanediol, 1,5-pentanediol, 2-butene-1, 4-diol, the 2-methyl- 2, 4-pentanediol, 1,2,6-hexanetriol, diacetone alcohol, etc. with a nonaqueous solubility alcohol system compound benzyl alcohol, 1,5,5-trimethyl 3-cyclohexanone is mentioned with a ketone system compound, gamma-butyrolactone is mentioned in others, independence or two sorts or more can be mixed, and each above-mentioned compound can be used. As a desirable example, as an independent solvent, especially Among these, N-methyl pyrrolidone, As N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, diethylene glycol monomethyl ether, and a mixed solvent, Combination, such as N-methyl pyrrolidone, diethylene glycol monomethyl ether and N-methyl pyrrolidone, methanol and N-methyl pyrrolidone, and 2-methoxyethanol, is raised.

[0020]As for the viscosity of the polyimide precursor solution in this invention, 50 poise or more is preferred, and it is 200 poise or more more preferably. The amount of preferred orientation of the chain in the longitudinal direction and hoop direction of a polyimide seamless tube of this invention is less than 0.1, and anisotropy is not substantially shown in a longitudinal direction and a hoop direction. Generally the polyimide precursor this [ whose ] the shown carboxylic acid and a general formula (3) general-formula (2) is a salt which consists of shown diamine has a low molecular weight, Since it is hard to start the orientation of a chain to the external force applied when fabricated in the polyimide precursor state and a polymerization reaction is simultaneously produced in an imide-ized stage, Extension by friction between the tube film which it is going to contract by an intramolecular ring closure reaction, and the metallic mold surface is checked by motion of the molecule which it is going to polymer-ize. for this reason, to a longitudinal direction and a hoop direction, it is alike, it sets, and a polyimide molecule does not carry out orientation in the specific direction. Therefore, the polyimide seamless tube of this invention shows the value whose elastic modulus in a longitudinal direction and a hoop direction is almost the same.

[0021]

[Working example]This invention is not limited by these working examples although an working example explains this invention concretely below.

[0022]It dissolved in 355 g of N,N-dimethylacetamide, and 10.27 g (0.095 mol) of working-example 1 p phenylenediamines were stirred under the room temperature. 4.36g (0.02 mol) of pyromellitic dianhydride and 23.54 g (0.08 mol) of biphenyl tetracarboxylic dianhydride were added to this in 1 minute, and it stirred under the room temperature for 2 hours. The methanol 0.48g (0.015 mol) and 0.024 g of dimethylamino ethanol were added, and it stirred on a 70 \*\* water bath for 2 hours. After cooling to a room temperature, when the diaminodiphenyl ether 1.001g (0.005 mol) was added and churning was continued for further 1 hour, the uniform yellow-orange color transparent solution was obtained (solute concentration 10 mass %). In this way, the spray coat of the obtained polyimide precursor solution was carried out to the cylindrical metallic mold. Temperature up was carried out over 5 hours to 300 \*\*, carrying out temperature up of this gradually under a nitrogen atmosphere, the polyimide precursor was imide-ized, and the polyimide seamless tube was unmolded from the metallic mold. It was 57 micrometers, when this polyimide seamless tube was cleared and thickness measurement was performed. To the cleared tube, when the modulus of elasticity in tension in a longitudinal direction was measured, the value more than  $500\text{kg}/\text{mm}^2$  was shown. When the water absorption of the cleared tube was measured, it was 1.1 mass %, and the rate of a dimensional change in a longitudinal direction and a hoop direction was less than 0.1%. When radioparency diffraction method measurement of this tube was carried out, since crystalline diffraction was seen near  $2\theta = 11$  degree, the diffraction intensity distribution at the time of fixing  $2\theta$  and changing  $\theta$  angle was measured, but a strong change was not seen but the amount of preferred orientation was 0.

[0023]It dissolved in 341 g of N,N-dimethylacetamide, and 10.27 g (0.095 mol) of working-example 2 p phenylenediamines were stirred under a room temperature. 8.72g (0.04 mol) of pyromellitic dianhydride and 17.65 g (0.06 mol) of biphenyl tetracarboxylic dianhydride were added to this in 1 minute, and it stirred under a room temperature for 2 hours. The methanol 0.48g (0.015 mol) and 0.024 g of dimethylamino ethanol were added, and it stirred on a 70 \*\* water bath for 2 hours. After cooling to a room temperature, when the diaminodiphenyl ether 1.001g (0.005 mol) was added and churning was continued for further 1 hour, a uniform yellow-orange color transparent solution was obtained (solute concentration 10 mass %). In this way, the spray coat of the obtained polyimide precursor solution was carried out to a cylindrical metallic mold. Carrying out temperature up of this gradually under a nitrogen atmosphere, by carrying out temperature up over 5 hours to 300 \*\*, a polyimide precursor was imide-ized and a polyimide seamless tube was unmolded from a metallic mold. It was 56 micrometers, when this polyimide seamless tube was cleared and thickness measurement was performed. To a cleared tube, when an elastic modulus in a longitudinal direction was measured, a value more than  $500\text{kg}/\text{mm}^2$  was shown. When water absorption of a cleared tube was measured, it was 1.2 mass %, and a rate of a dimensional change in a longitudinal direction and a hoop direction was less than 0.1%. When radioparency diffraction method measurement of this tube was carried out, since

crystalline diffraction was seen near  $2\theta = 11$  degree, diffraction intensity distribution at the time of fixing  $2\theta$  and changing  $\theta$  angle was measured, but a strong change was not seen but the amount of preferred orientation was 0.

[0024] It dissolved in 328 g of N,N-dimethylacetamide, and 10.27 g (0.095 mol) of working-example 3 p phenylenediamines were stirred under the room temperature. 13.1g (0.06 mol) of pyromellitic dianhydride and 11.8 g (0.04 mol) of biphenyl tetracarboxylic dianhydride were added to this in 1 minute, and it stirred under the room temperature for 2 hours. The methanol 0.48g (0.015 mol) and 0.024 g of dimethylamino ethanol were added, and it stirred on a 70 °C water bath for 2 hours. After cooling to a room temperature, when the diaminodiphenyl ether 1.001g (0.005 mol) was added and churning was continued for further 1 hour, the uniform yellow-orange color transparent solution was obtained (solute concentration 10 mass %). The spray coat of the obtained polyimide precursor solution was carried out to the cylindrical metallic mold. Carrying out temperature up of this gradually under a nitrogen atmosphere, by carrying out temperature up over 5 hours to 300 °C, the polyimide precursor was imide-ized and the polyimide seamless tube was unmolded from the metallic mold. It was 57 micrometers, when this polyimide seamless tube was cleared and thickness measurement was performed. To the cleared tube, when the elastic modulus in a longitudinal direction was measured, the value more than  $520 \text{ kg} / \text{mm}^2$  was shown. When the water absorption of the cleared tube was measured, it was 1.1 mass %, and the rate of a dimensional change in a longitudinal direction and a hoop direction was less than 0.1%. When radioparency diffraction method measurement of this tube was carried out, since crystalline diffraction was seen near  $2\theta = 11$  degree, the diffraction intensity distribution at the time of fixing  $2\theta$  and changing  $\theta$  angle was measured, but a strong change was not seen but the amount of preferred orientation was 0.

[0025] It was made to distribute carbon-black 2 mass % In addition using a kneading machine to the solid content of the polyimide precursor solution obtained in working-example 4 working example 1. In this way, temperature up was carried out over 5 hours to 300 °C, the polyimide precursor was imide-ized, having carried out the spray coat of the polyimide precursor solution which distributed the obtained carbon black on the metallic mold, and carrying out temperature up gradually under a nitrogen atmosphere, and the polyimide seamless tube was unmolded from the metallic mold. It was 67 micrometers, when this polyimide seamless tube was cleared and thickness measurement was performed. To the cleared tube, when the elastic modulus in a longitudinal direction was measured, the value more than  $550 \text{ kg} / \text{mm}^2$  was shown. When the water absorption of the cleared tube was measured, it was 1.1 mass %, and the rate of a dimensional change in a longitudinal direction and a hoop direction was less than 0.1%. When radioparency diffraction method measurement of this tube was carried out, since crystalline diffraction was seen near  $2\theta = 11$  degree, the diffraction intensity distribution at the time of fixing  $2\theta$  and changing  $\theta$  angle was measured, but a strong change was not seen but the amount of preferred orientation was 0.

[0026] carbon-fiber 4 mass % In addition, the polyimide precursor solution obtained in working-example 5 working example 1 was distributed using the kneading machine to solid content. In this way, the cylindrical metallic mold was immersed into the polyimide precursor solution which is distributing the obtained carbon fiber, and it pulled up calmly. Free fall of the ring shape dice which has an inside diameter larger 0.6 mm than a metallic mold outer diameter was carried out to this cylindrical metallic mold, and it was made to pass it. Carrying out temperature up gradually under a nitrogen atmosphere, by carrying out temperature up over 5 hours to 300 °C, the polyimide precursor imide-ized and the polyimide seamless tube was unmolded from the metallic mold. It was 56 micrometers, when this polyimide seamless tube was cleared and thickness measurement was performed. To the cleared tube, when the elastic modulus in a longitudinal direction was measured, the value more than  $530 \text{ kg} / \text{mm}^2$  was shown. When the water absorption of the cleared tube was measured, it was 1.3 mass %, and the rate of a dimensional change in a longitudinal direction and a hoop direction was less than 0.1%. When radioparency diffraction method measurement of this tube was carried out, since crystalline diffraction was seen near  $2\theta = 11$  degree, the diffraction intensity distribution at the time of



fixing 2 theta and changing theta angle was measured, but a strong change was not seen but the amount of preferred orientation was 0.

[0027] It dissolved in 386 g of N,N-dimethylacetamide, and 10.27 g (0.095 mol) of comparative example 1 p phenylenediamines were stirred under the room temperature. 17.4g (0.08 mol) of pyromellitic dianhydride and 5.88 g (0.02 mol) of biphenyl tetracarboxylic dianhydride were added to this, it stirred under the room temperature for 2 hours, and the uniform yellow-orange color transparent solution was obtained (solute concentration 8 mass %). The spray coat of the obtained polyimide precursor solution was carried out. The spray coat was performed, and imide-ization was performed by carrying out temperature up over 5 hours to 300 \*\*, carrying out temperature up of this gradually under a nitrogen atmosphere until it became the predetermined amount of coating thickness suitably, drying at 80 \*\*. It was 50 micrometers, when unmolded the imide-ized tube from the metallic mold, the polyimide seamless tube was obtained, this was cleared and thickness measurement was performed. To the cleared tube, when the elastic modulus was measured,  $430\text{kg}/\text{mm}^2$  and a low value were shown.

[0028] It dissolved in 359 g of N,N-dimethylacetamide, and 10.8 g (0.1 mol) of comparative example 2 p phenylenediamines were stirred under the room temperature. 4.3g (0.02 mol) of pyromellitic dianhydride and 23.5 g (0.08 mol) of biphenyl tetracarboxylic dianhydride were added to this in 1 minute, and it stirred under the room temperature for 2 hours. The methanol 0.48g (0.015 mol) and 0.024 g of dimethylamino ethanol were added, and it stirred at the 70 \*\* water bath place for 2 hours. After cooling to a room temperature, when the diaminodiphenyl ether 1.001g (0.005 mol) was added and churning was continued for further 1 hour, the uniform yellow-orange color transparent solution was obtained (solute concentration 10 mass %). In this way, the spray coat was carried out for the obtained polyimide precursor solution to the cylindrical metallic mold lateral surface like the comparative example 1. Although imide-ization was performed by carrying out temperature up over 5 hours to 300 \*\*, carrying out temperature up of this gradually under a nitrogen atmosphere, the film was not able to be torn and was not able to obtain a tube. The thickness of the piece of a film was 55 micrometers.

[0029] It dissolved in 211 g of N,N-dimethylacetamide, and 10.8 g (0.1 mol) of comparative example 3 p phenylenediamines were stirred under a room temperature. 29.4 g (0.1 mol) of biphenyl tetracarboxylic dianhydride is added to this. Stir under a room temperature for 2 hours, and a polyimide precursor solution in which a uniform yellow-orange color transparent solution was obtained and which was obtained in this way (solute concentration 16 mass %) is applied to cylindrical metallic mold lateral surface with a brush. A precursor solution was uniformly applied to a metallic mold outside surface by letting a ring shape dice which has an inside diameter larger 300 micrometers than a metallic mold outer diameter in this pass. Carrying out temperature up of this gradually under a nitrogen atmosphere, by carrying out temperature up over 5 hours to 300 \*\*, it imide-ized and a polyimide seamless tube was unmolded from a metallic mold. It was 40 micrometers, when this polyimide seamless tube was cleared and thickness measurement was performed. To a cleared tube, when an elastic modulus was measured, a value of  $440\text{--}470\text{kg}/\text{mm}^2$  was shown in a hoop direction, but only a value of  $420\text{kg}/\text{mm}^2$  was shown in a longitudinal direction. When water absorption of a cleared tube was measured, it was 0.9 mass %. When diffraction intensity distribution at the time of fixing 2 theta and changing theta angle, since crystalline diffraction was seen near 2 theta= 11 degree when radioparency diffraction method measurement of this tube is carried out was measured, a strong change was seen and the amount of preferred orientation was about 0.4 in a hoop direction. A result about weighted solidity of the above-mentioned polyimide seamless tube is shown in Table 1.

[0030]

[Table 1]

実施例 比較例	チューブ の厚み ( $\mu\text{m}$ )	引張弾性率 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	吸水率 (%)	配向度	寸法変化率 (%)
実施例 1	57	500	1.1	0	<0.1
実施例 2	56	500	1.2	0	<0.1
実施例 3	57	520	1.1	0	<0.1
実施例 4	67	550	1.1	0	<0.1
実施例 5	56	530	1.3	0	<0.1
比較例 1	50	430	—	—	—
比較例 2	55	—	—	—	—
比較例 3	40	440~470 (周方向) 420 (長手方向)	0.9	0.4	—

[0031]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the amount of preferred orientation of the chain in a longitudinal direction and a hoop direction is low, the polyimide seamless tube of this invention does not show anisotropy substantially, but has a high elastic modulus also in the longitudinal direction and the hoop direction, and its water absorption is low. The thing which made carbon black contain especially has conductivity, and can solve the problem of electrostatic property. The thing containing carbon fiber turns into that in which the mechanical property was more excellent while it has conductivity and can solve the problem of electrostatic property. Therefore, the polyimide seamless tube of this invention can carry out a prolonged stably travel as a copying machine and a heat fusing tube of a printer. According to this invention, such a polyimide seamless tube can be manufactured easily.

[Translation done.]



Espacenet

Bibliographic data: JP 2001277264

(A)

POLYIMIDE SEAMLESS TUBE AND METHOD FOR PREPARING IT

Publication date: 2001-10-09  
 Inventor(s): MIKI NORIHIKO, IMAMURA SHIGEKI, ECHIGO YOSHIAKI  
 Applicant(s): UNITIKA LTD.  
 Classification: international: B29C41/08; C08G73/10; C08J5/04; C08K3/04; C08K7/06; C08L79/08; (IPC1-7): B29C41/08; B29K79/00; B29L23/00; C08G73/10; C08J5/04; C08K3/04; C08K7/06; C08L79/08  
 - European:  
 Application number: JP20000094413 20000330  
 Priority number (s): JP20000094413 20000330  
 Also published as: ● JP 493956 (US)

Abstract of JP 2001277264 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyimide seamless tube in which degree of orientation of the molecular chain in the longer direction and in the peripheral direction is low and anisotropic properties are not substantially exhibited and which has high elastic modulus and has a low water absorption and a method for preparing it. SOLUTION: The polyimide seamless tube comprising a polyimide shown by general formula (1) (wherein n is an integer of 1-20) and having a tensile elastic modulus in the longer direction of at least 480 kgf/cm<sup>2</sup> is provided. The method for preparing the polyimide seamless tube wherein a polyimide precursor solution in which a polyimide precursor to be changed to the polyimide shown in the above described general formula (1) is dissolved as a solute in a solvent is molded to produce the polyimide precursor, is provided.





(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-277264

(P2001-277264A)

(43) 公開日 平成13年10月9日 (2001. 10. 9)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 2 9 C 41/08		B 2 9 C 41/08	4 F 0 7 2
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 F 2 0 6
C 0 8 J 5/04	C F G	C 0 8 J 5/04	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	4 J 0 4 3
7/06		7/06	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-94413(P2000-94413)

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000. 3. 30)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 三木 規彦

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 今村 茂樹

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 越後 良彰

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

最終頁に続く

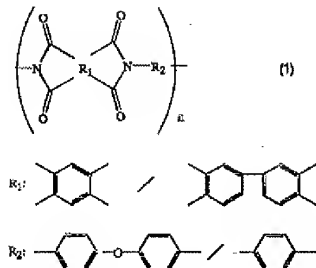
(54) 【発明の名称】 ポリイミドシームレスチューブ及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 長手方向及び周方向における分子鎖の配向度が低く、実質的に異方性を示さず、長手方向及び周方向においても高い弾性率を有し、吸水率の低いポリイミドシームレスチューブ及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式(1)に示すポリイミドからなり、長手方向における引張弾性率が480kg/mm<sup>2</sup>以上であることを特徴とするポリイミドシームレスチューブ〔式中、nは1～20の整数を示す。〕。

## 【化1】

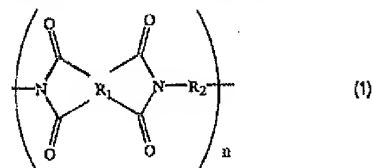


上記一般式(1)に示すポリイミドとなるポリイミド前駆体を溶質として溶媒中に溶解しているポリイミド前駆体溶液を成形し、ポリイミド前駆体をイミド化するポリイミドシームレスチューブの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)に示すポリイミドからなり、長手方向における引張弾性率が480kg/mm<sup>2</sup>以上であることを特徴とするポリイミドシームレスチューブ。〔式中、nは1～20の整数を示す。〕

## 【化1】



【請求項2】 24時間浸水後の吸水率が2質量%未満であって、長手方向及び周方向における寸法変化率が

0.1%未満であることを特徴とする請求項1記載のポリイミドシームレスチューブ。

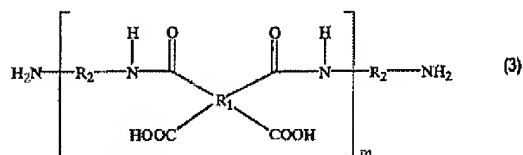
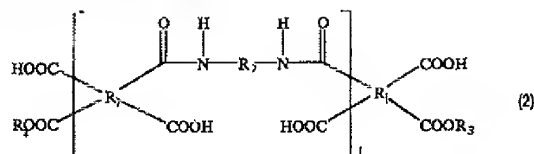
【請求項3】 長手方向及び周方向における分子鎖の配向度が0.1未満であることを特徴とする請求項1記載のポリイミドシームレスチューブ。

【請求項4】 カーボンブラックを0.1質量%以上5質量%未満を含有することを特徴とする請求項1記載のポリイミドシームレスチューブ。

【請求項5】 長さが4mm未満の炭素繊維を0.1～1.0質量%含有することを特徴とする請求項1記載のポリイミドシームレスチューブ。

【請求項6】 下記一般式(2)に示すカルボン酸と下記一般式(3)に示すジアミンとからなる塩が溶質として溶媒中に溶解しているポリイミド前駆体溶液を成形し、ポリイミド前駆体をイミド化することを特徴とする請求項1記載のポリイミドシームレスチューブの製造方法。〔式中、lは0～20の整数を表し、mは0～20の整数を表し、l+mは1～20である。〕

## 【化2】



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高弾性率を有し、吸水率の低いポリイミドシームレスチューブ及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】全芳香族系ポリイミドは、その優れた耐熱性、耐摩擦、耐摩耗特性、機械的特性から、近年様々な産業分野においてその需要が増加してきたエンジニアリングプラスチックの一つであり、特に、OA機器産業においては、その耐熱性や耐摩耗性に優れている点で様

々な部材に用いられ、その用途範囲が急速に伸びている。

【0003】中でもプリンター、複写機の熱定着ユニットにおいては、従来用いられていたゴム被覆金属性円筒状ヒーターは消費電力が大きいので、ポリイミドシームレスチューブを用いた小型線状ヒーターを備えた熱定着ユニットの研究、開発が急速に進んでいる。この熱定着ユニットは複数本の回転体によって、その内部から支持、駆動されており、チューブの蛇行による位置ずれを抑えるために端部は軸受けによって抑えられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、一般的にポリマー製シームレスチューブは金属製シームレスチューブに比べ機械的特性の面で劣り、位置ずれが極度に進行した場合には軸受けと接する端部が捲れ返る、たわむなどして正常な動作ができなくなるといった問題が有った。特に高速機種においては一定期間内に印刷、複写される枚数が通常の機種に比べ多くなる可能性が高く、わずかな支持・駆動ローラーの位置ずれでも短期間に上記の問題を生じる。これを回避するには短期間毎のメンテナンスが必要となり、維持費用が非常に高価になってしまうといった問題が有った。

【0005】この問題を解決する手段として、特開平10-83122号公報には、 $350\text{ kg/mm}^2$ 以上の弾性率を有するポリイミドシームレスチューブを用いることが開示されているが、高速化が進んだ場合には、単位期間中の片側へ蛇行が大きく、単位期間中の安定した使用に関しては長手方向にはこれ以上の弾性率を有するものが必要となる。また特開平8-80580号公報には弾性率が $700\text{ kg/mm}^2$ のシームレスチューブが示されているが、含まれる無機物粒子が絶縁物であるため、OA機器に適用した場合には帯電し、プリンター、複写機に用いた場合にはトナーの付着を招き、印画像が乱れる上、ブレンド物である為に別途に原料を調製する必要がある、コスト的に高価になるという問題が有った。

【0006】また耐荷重の絶対値を向上させるにはある一定以上の厚みが必要となるが、一般的にポリイミドフィルム状成型物はその厚みが厚くなるにつれ、弾性率が低下するという問題があった。また気候の変動により、湿度が上昇した場合には、定着チューブが大気中の水分を吸収し、寸法が変化する懸念が有る。このような寸法変化はチューブの回転中の傾りの原因となる。またポリイミドシームレスチューブは特開平6-23770号公報に開示されているように円筒状金型を用いて成形されることが多いが、ポリイミド成形体は一般にその前駆体を成形し、これをイミド化することにより得られ、このイミド化過程に大きな収縮を生じる。円筒状の金型を用いて成形した場合には、長手方向にポリイミド分子が配向を起し易く、周方向よりも長手方向の方が大きな弾性率を示すことが多い。これにより長手方向には十分な機械的特性を有しながらも、周方向には不十分であるという現象を生じ易い。

【0007】上記の事情に鑑み、本発明の課題は、長手方向及び周方向における分子鎖の配向度が低く、実質的に異方性を示さず、長手方向及び周方向においても高い弾性率を有し、吸水率の低いポリイミドシームレスチューブ及びその製造方法を提供することにある。

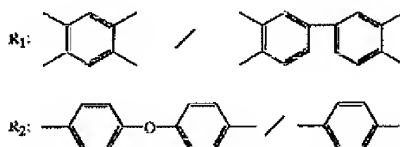
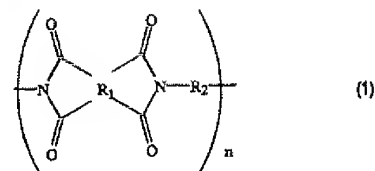
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特定の化学構造を有するポリイミド前駆体溶液を成形して得られるポリイミドシームレスチューブは、長手方向及び周方向における配向度がほぼ等しく、高弾性率を示し、吸水率が低く、かつ従来用いられてきたものよりも厚くすることができ、飛躍的に耐久性が向上することを見だし、かかる知見に基づき本発明に到達した。

【0009】すなわち、本発明の要旨は、第1に、一般式(1)に示すポリイミドからなり、長手方向における引張弾性率が $480\text{ kg/mm}^2$ 以上であることを特徴とするポリイミドシームレスチューブである。〔式中、 $n$ は1～20の整数を示す。〕

【0010】

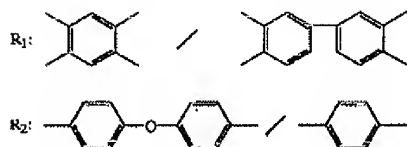
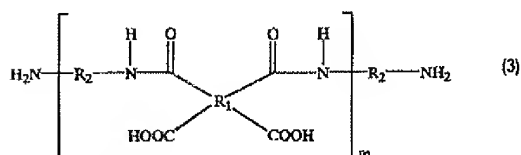
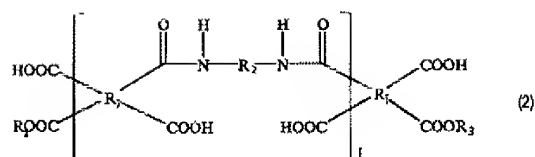
【化3】



【0011】第2に、24時間浸水後の吸水率が2質量%未満であって、長手方向及び周方向における寸法変化率が0.1%未満であることを特徴とする前記のポリイミドシームレスチューブであり、第3に、長手方向及び周方向における分子鎖の配向度が0.1未満であることを特徴とする前記のポリイミドシームレスチューブであり、第4に、カーボンブラックを0.1質量%以上5質量%未満含有することを特徴とする前記のポリイミドシームレスチューブであり、第5に、長さが4mm未満の炭素繊維を0.1～10質量%含有することを特徴とする前記のポリイミドシームレスチューブであり、第6に、下記一般式(2)に示すカルボン酸と下記一般式(3)に示すジアミンとからなる塩が溶質として溶媒中に溶解しているポリイミド前駆体溶液を成形し、ポリイミド前駆体をイミド化することを特徴とするポリイミドシームレスチューブの製造方法である。〔式中、 $l$ は0～20の整数を表し、 $m$ は0～20の整数を表し、 $1+m$ は1～20である。〕

【0012】

【化4】



## 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。まず、本発明で用いる用語について説明する。

## (1) ポリイミド

ポリマー鎖の繰り返し単位の80モル%以上がイミド構造を有する有機ポリマーをいう。そして、この有機ポリマーは耐熱性を示す。

## (2) ポリイミド前駆体

加熱又は、化学的作用により閉環してポリイミドとなる有機化合物をいう。ここで、閉環とはイミド環構造が形成されることをいう。

## (3) ポリイミド前駆体溶液

ポリイミド前駆体が溶媒に溶解しているものである。ここで溶媒とは、25℃で液状の化合物をいう。

## (4) 粘度

(株)トキメック社製、DVL-BII型デジタル粘度計(B型粘度計)を用い、20℃における回転粘度を測定したものである。

## 【0014】(5) 厚み

(株)ミットヨ製デジマチックマイクロメーターを用い、ポリイミド被膜の厚みを10箇所測定し、その平均値として求めたものである。

## (6) 引張弾性率

JISK-7127に準拠して測定したものである。

## (7) 寸法変化率

水への浸漬前後における寸法の変化量を原寸との割合で求めた。

## (8) 吸水率

25℃に保たれた純水中に24時間浸漬した後の吸水率によって示される。

## (9) 配向度

X線透過法により観察された結晶性の回折ピークにおいて、2θ角を固定して、θ角を変化させて得られるθ-回折強度曲線より得られる半価幅Hに対し、下記の式により算出されるΠをさす。

$$\Pi = (180 - H) / 180$$

【0015】さらに本発明について説明する。本発明のポリイミドシームレスチューブは、一般式(1)に示す化学構造を有し、厚みが55μm以上であることが好ましい。シームレスとは目視上継目が確認されないだけでなく、折曲げ試験によって特性値の異なる点が生ずる方向に1列状に生じないものをいう。本発明において、長手方向の引張弾性率の値は、シームレスチューブの使用環境、予張力などの使用状況により異なるが、中間転写ベルト、搬送転写ベルトなどの用途を兼ねる場合を考慮すると、480kg/m<sup>2</sup>以上である。500kg/m<sup>2</sup>以上が好ましく、550kg/m<sup>2</sup>以上であれば実用上の色ズレが生じないので特に好ましい。

【0016】本発明のポリイミドシームレスチューブには、導電性の観点からカーボンブラックを0.1質量%以上5質量%未満含有させることが好ましい。0.1質量%未満では導電性の効果が発揮されず、安定的に導電性を発現させ、破断強度等機械的物性を維持させるためには2質量%以上5質量%未満が好ましい。本発明のポリイミドシームレスチューブでは引張弾性率をさらに高くする方法として断面の直径が1μm以上で長さが4mm未満の炭素繊維を配合すると弾性率が向上することが知見として得られた。炭素繊維の配合量としては0.1~1.0質量%が好ましい。炭素繊維の断面径が1μm未満のものをを用いた場合は面方向に対し平行に分散され難い。長さが4mm以上の場合原料溶液への分散が困難となり、均一に分散されたポリイミドシームレスチューブ



ブが得られないことがある。炭素繊維の配合量が0.1質量%未満では配合効果が発揮されず、10質量%を超えると成形が困難となる。配合量は1〜5質量%がより好ましい。また、炭素繊維を配合することによって導電性効果も発揮される。

【0017】本発明のポリイミドシームレスチューブは外部の影響によって中間転写ベルト、搬送転写ベルトの機能を損なわないためには、24時間浸水後の吸水率が2質量%未満であることが好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。また同様に長手方向及び周方向における寸法変化率が0.1未満であることが好ましく、0.05未満であることがさらに好ましい。

【0018】本発明のポリイミドシームレスチューブは、下記一般式(2)に示すカルボン酸と下記一般式(3)に示すジアミンとからなる塩が溶質として溶媒中に溶解しているポリイミド前駆体溶液を成形し、ポリイミド前駆体をイミド化することによって得られる。成形方法としては、公知の方法が採用され、例えば樹脂環状体製造選送等の内側表面に回転成形などの方法を利用して塗布し、同時、あるいは次いで、加熱することにより、溶媒除去とイミド化を行うことにより製造することができる。なお、一般式(2)において、R<sub>3</sub>は水素又は炭素数7以下の1価の有機基を示し、1価の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。また、lは0〜20の整数を示し、mは0〜20の整数を示し、1+mは1〜20の整数である。

【0019】本発明において、溶媒としては一般式(2)に示すカルボン酸と一般式(3)に示すジアミンからなる塩を溶かす溶媒であればいかなる溶媒も用いることができる。例えば、非プロトン性極性溶媒である、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルフォスフォラアミド、エーテル系化合物である、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレン

リコールジエチルエーテル、水溶性アルコール系化合物である、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ジアセトンアルコール等が、非水溶性アルコール系化合物ではベンジルアルコールが、ケトン系化合物では1,5,5-トリメチル-3-シクロヘキサノンが、その他ではγ-ブチロラクトンが挙げられ、上記各化合物を単独、もしくは二種以上を混合して用いることができる。このうち特に好ましい例としては、単独溶媒としてN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、混合溶媒としては、N-メチルピロリドンとジエチレングリコールモノメチルエーテル、N-メチルピロリドンとメタノール、N-メチルピロリドンと2-メトキシエタノール等の組み合わせがあげられる。

【0020】本発明におけるポリイミド前駆体溶液の粘度は50ポイズ以上が好ましく、より好ましくは200ポイズ以上である。本発明のポリイミドシームレスチューブの長手方向及び周方向における分子鎖の配向度は0.1未満であり、実質的に長手方向及び周方向には異方性を示さない。これは一般式(2)に示すカルボン酸と一般式(3)に示すジアミンからなる塩であるポリイミド前駆体は一般に分子量が低く、ポリイミド前駆体状態で成形される際に加えられる外力に対して分子鎖の配向を起こし難く、またイミド化段階においては同時に重合反応を生じるために、分子内閉環反応により収縮しようとするチューブ被膜と金型表面間の摩擦による延伸が、高分子化しようとする分子の動きに阻害される。このため、長手方向及び周方向においては特定の方向にポリイミド分子が配向することはない。したがって、本発明のポリイミドシームレスチューブは長手方向及び周方向における弾性率がほぼ同じ値を示す。

【0021】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0022】実施例1

パラフェニレンジアミン10.27g(0.095mol)を、N,N-ジメチルアセトアミド355gに溶解し、室温下で攪拌した。これにピロメリット酸二無水物4.36g(0.02mol)およびピフェニルテトラカルボン酸二無水物23.54g(0.08mol)を1分間で加え、室温下2時間攪拌した。メタノール0.48g(0.015mol)およびジメチルアミノエタ

ノール0.024gを加え、70℃湯浴上で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、ジアミノジフェニルエーテル1.001g(0.005mol)を加え、さらに1時間攪拌を続けたところ、均一な黄褐色透明溶液が得られた(溶質濃度10質量%)。こうして得られたポリイミド前駆体溶液を円柱状金型にスプレーコートした。これを窒素雰囲気下で段階的に昇温しながら300℃まで、5時間かけて昇温し、ポリイミド前駆体をイミド化し、ポリイミドシームレスチューブを金型から脱型した。このポリイミドシームレスチューブを切り開き厚み測定を行ったところ57μmであった。切り開かれたチューブに対し、長手方向における引張弾性率の測定を行ったところ500kg/mm<sup>2</sup>以上の値を示した。また切り開かれたチューブの吸水率を測定したところ1.1質量%であり、長手方向及び周方向における寸法変化率は0.1%未満であった。このチューブをX線透過回折法測定したところ、 $2\theta=11^\circ$ 付近に結晶性の回折が見られたので、 $2\theta$ を固定して $\theta$ 角を変化させた際の回折強度分布を測定したが、強度の変化は見られず、配向度は0であった。

#### 【0023】実施例2

パラフェニレンジアミン10.27g(0.095mol)を、N,N-ジメチルアセトアミド341gに溶解し、室温下で攪拌した。これにピロメリット酸二無水物8.72g(0.04mol)およびビフェニルテトラカルボン酸二無水物17.65g(0.06mol)を1分間に加え、室温下2時間攪拌した。メタノール0.48g(0.015mol)およびジメチルアミノエタノール0.024gを加え、70℃湯浴上で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、ジアミノジフェニルエーテル1.001g(0.005mol)を加え、さらに1時間攪拌を続けたところ、均一な黄褐色透明溶液が得られた(溶質濃度10質量%)。こうして得られたポリイミド前駆体溶液を円柱状金型にスプレーコートした。これを窒素雰囲気下で段階的に昇温しながら300℃まで、5時間かけて昇温することによりポリイミド前駆体をイミド化し、ポリイミドシームレスチューブを金型から脱型した。このポリイミドシームレスチューブを切り開き厚み測定を行ったところ56μmであった。切り開かれたチューブに対し、長手方向における弾性率の測定を行ったところ500kg/mm<sup>2</sup>以上の値を示した。また切り開かれたチューブの吸水率を測定したところ1.2質量%であり、長手方向及び周方向における寸法変化率は0.1%未満であった。このチューブをX線透過回折法測定したところ、 $2\theta=11^\circ$ 付近に結晶性の回折が見られたので、 $2\theta$ を固定して $\theta$ 角を変化させた際の回折強度分布を測定したが、強度の変化は見られず、配向度は0であった。

#### 【0024】実施例3

パラフェニレンジアミン10.27g(0.095mol)

1)を、N,N-ジメチルアセトアミド328gに溶解し、室温下で攪拌した。これにピロメリット酸二無水物13.1g(0.06mol)およびビフェニルテトラカルボン酸二無水物11.8g(0.04mol)を1分間に加え、室温下2時間攪拌した。メタノール0.48g(0.015mol)およびジメチルアミノエタノール0.024gを加え、70℃湯浴上で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、ジアミノジフェニルエーテル1.001g(0.005mol)を加え、さらに1時間攪拌を続けたところ、均一な黄褐色透明溶液が得られた(溶質濃度10質量%)。得られたポリイミド前駆体溶液を円柱状金型にスプレーコートした。これを窒素雰囲気下で段階的に昇温しながら300℃まで、5時間かけて昇温することによりポリイミド前駆体をイミド化し、ポリイミドシームレスチューブを金型から脱型した。このポリイミドシームレスチューブを切り開き厚み測定を行ったところ57μmであった。切り開かれたチューブに対し、長手方向における弾性率の測定を行ったところ520kg/mm<sup>2</sup>以上の値を示した。また切り開かれたチューブの吸水率を測定したところ1.1質量%であり、長手方向及び周方向における寸法変化率は0.1%未満であった。このチューブをX線透過回折法測定したところ、 $2\theta=11^\circ$ 付近に結晶性の回折が見られたので、 $2\theta$ を固定して $\theta$ 角を変化させた際の回折強度分布を測定したが、強度の変化は見られず、配向度は0であった。

#### 【0025】実施例4

実施例1で得られたポリイミド前駆体溶液の固形分に対しカーボンブラック2質量%加え、混練機を用いて分散させた。こうして得られたカーボンブラックを分散させたポリイミド前駆体溶液を金型上にスプレーコートし、窒素雰囲気下で段階的に昇温しながら300℃まで、5時間かけて昇温してポリイミド前駆体をイミド化し、ポリイミドシームレスチューブを金型から脱型した。このポリイミドシームレスチューブを切り開き厚み測定を行ったところ67μmであった。切り開かれたチューブに対し、長手方向における弾性率の測定を行ったところ550kg/mm<sup>2</sup>以上の値を示した。また切り開かれたチューブの吸水率を測定したところ1.1質量%であり、長手方向及び周方向における寸法変化率は0.1%未満であった。このチューブをX線透過回折法測定したところ、 $2\theta=11^\circ$ 付近に結晶性の回折が見られたので、 $2\theta$ を固定して $\theta$ 角を変化させた際の回折強度分布を測定したが、強度の変化は見られず、配向度は0であった。

#### 【0026】実施例5

実施例1で得られたポリイミド前駆体溶液に固形分に対し炭素繊維4質量%加え、混練機を用いて分散させた。こうして得られた炭素繊維を分散しているポリイミド前駆体溶液中に円柱状金型を浸漬し静かに引き上げた。こ

の円筒状金型に、金型外径よりも0.6mm大きい内径を有するリング状ダイスを自由落下させて通過させた。さらに、窒素雰囲気下で段階的に昇温しながら300℃まで、5時間かけて昇温することによりポリイミド前駆体のイミド化し、ポリイミドシームレスチューブを金型から脱型した。このポリイミドシームレスチューブを切り開き厚み測定を行ったところ56μmであった。切り開かれたチューブに対し、長手方向における弾性率の測定を行ったところ530kg/mm<sup>2</sup>以上の値を示した。また切り開かれたチューブの吸水率を測定したところ1.3質量%であり、長手方向及び周方向における寸法変化率は0.1%未満であった。このチューブをX線透過回折法測定したところ、 $2\theta = 11^\circ$ 付近に結晶性の回折が見られたので、 $2\theta$ を固定して $\theta$ 角を変化させた際の回折強度分布を測定したが、強度の変化は見られず、配向度は0であった。

#### 【0027】比較例1

パラフェニレンジアミン10.27g(0.095mol)を、N,N-ジメチルアセトアミド386gに溶解し、室温下で攪拌した。これにピロメリット酸二無水物17.4g(0.08mol)およびビフェニルテトラカルボン酸二無水物5.88g(0.02mol)を加え、室温下2時間攪拌し、均一な黄褐色透明溶液を得た(溶質濃度8質量%)。得られたポリイミド前駆体溶液をスプレーコートした。適宜、80℃にて乾燥を行いながら所定の塗工厚み量になるまで、スプレーコートを行い、これを窒素雰囲気下で段階的に昇温しながら300℃まで、5時間かけて昇温することによりイミド化を行った。イミド化されたチューブを金型から脱型し、ポリイミドシームレスチューブを得、これを切り開き厚み測定を行ったところ50μmであった。切り開かれたチューブに対し、弾性率の測定を行ったところ430kg/mm<sup>2</sup>と低い値を示した。

#### 【0028】比較例2

パラフェニレンジアミン10.8g(0.1mol)を、N,N-ジメチルアセトアミド359gに溶解し、室温下で攪拌した。これにピロメリット酸二無水物4.3g(0.02mol)およびビフェニルテトラカルボン酸二無水物23.5g(0.08mol)を1分間に加え、室温下2時間攪拌した。メタノール0.48g

(0.015mol)およびジメチルアミノエタノール0.024gを加え、70℃湯浴場で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、ジアミノジフェニルエーテル1.001g(0.005mol)を加え、さらに1時間攪拌を続けたところ、均一な黄褐色透明溶液が得られた(溶質濃度10質量%)。こうして得られたポリイミド前駆体溶液を円柱状金型外側面に比較例1と同様にしてスプレーコートをおこなった。これを窒素雰囲気下で段階的に昇温しながら300℃まで、5時間かけて昇温することによりイミド化を行ったが被膜は破れ、チューブを得ることはできなかった。被膜の厚みは55μmであった。

#### 【0029】比較例3

パラフェニレンジアミン10.8g(0.1mol)を、N,N-ジメチルアセトアミド211gに溶解し、室温下で攪拌した。これにビフェニルテトラカルボン酸二無水物29.4g(0.1mol)を加え、室温下2時間攪拌し、均一な黄褐色透明溶液が得られた(溶質濃度16質量%)。こうして得られたポリイミド前駆体溶液を円柱状金型外側面にはけで塗布し、これに金型外径よりも300μm大きい内径を有するリング状ダイスを通すことで金型外面に均一に前駆体溶液を塗布した。これを窒素雰囲気下で段階的に昇温しながら300℃まで、5時間かけて昇温することによりイミド化し、ポリイミドシームレスチューブを金型から脱型した。このポリイミドシームレスチューブを切り開き厚み測定を行ったところ40μmであった。切り開かれたチューブに対し、弾性率の測定を行ったところ周方向には440~470kg/mm<sup>2</sup>の値を示したが、長手方向には420kg/mm<sup>2</sup>の値しか示さなかった。また切り開かれたチューブの吸水率を測定したところ0.9質量%であった。このチューブをX線透過回折法測定したところ、 $2\theta = 11^\circ$ 付近に結晶性の回折が見られたため $2\theta$ を固定して $\theta$ 角を変化させた際の回折強度分布を測定したところ、強度の変化が見られ、配向度は周方向におよそ0.4であった。上記ポリイミドシームレスチューブの特性値についての結果を表1に示す。

#### 【0030】

#### 【表1】

実施例 比較例	チューブ の厚み ( $\mu\text{m}$ )	引張弾性率 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	吸水率 (%)	配向度	寸法変化率 (%)
実施例 1	57	500	1.1	0	<0.1
実施例 2	56	500	1.2	0	<0.1
実施例 3	57	520	1.1	0	<0.1
実施例 4	67	550	1.1	0	<0.1
実施例 5	56	530	1.3	0	<0.1
比較例 1	50	430	--	--	--
比較例 2	55	--	--	--	--
比較例 3	40	440~470 (周方向) 420 (長手方向)	0.9	0.4	--

## 【0031】

【発明の効果】以上のように、本発明のポリイミドシームレスチューブは長手方向及び周方向における分子鎖の配向度が低く、実質的に異方性を示さず、長手方向及び周方向においても高い弾性率を有しており、吸水率が低いものである。中でもカーボンブラックを含有させたものは、導電性を有し、帯電性の問題を解決できるもので

あり、炭素繊維を含有するものは、導電性を有し、帯電性の問題を解決できるものであるとともに、機械的特性がより優れたものとなる。したがって、本発明のポリイミドシームレスチューブは、複写機、プリンターの熱定着チューブとして長時間安定走行できる。また、本発明によれば、このようなポリイミドシームレスチューブを容易に製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 L 79/08  
// B 2 9 K 79:00  
B 2 9 L 23:00

識別記号

F 1

C 0 8 L 79/08  
B 2 9 K 79:00  
B 2 9 L 23:00

(参考)

Z

Fターム(参考) 4F072 AA02 AA07 AB10 AB14 AD45  
AE08 AF01 AK03 AL11 AL16  
4F205 AA40A AG08 GA05 GA08  
GB01 GC01 GE02 GF25 GN13  
GN28 GN29 GW05  
4J002 CM041 DA017 DA036 FA047  
FD017 FD116 GM00 GQ00  
4J043 PA02 PA04 PB08 PB14 QB26  
QB31 RA35 SA06 SB01 SB03  
TA14 TA22 TB01 TB03 UA121  
UA122 UA131 UA132 UB121  
XA15 XA16 XA19 XB36 YA06  
YA13 ZA11 ZA32 ZA44 ZA60  
ZB41 ZB47 ZB51